

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

0 157 156
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 85102010.7

51 Int. Cl.: C 01 G 45/00

22 Anmeldetag: 23.02.85

30 Priorität: 05.03.84 DE 3408033

71 Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)

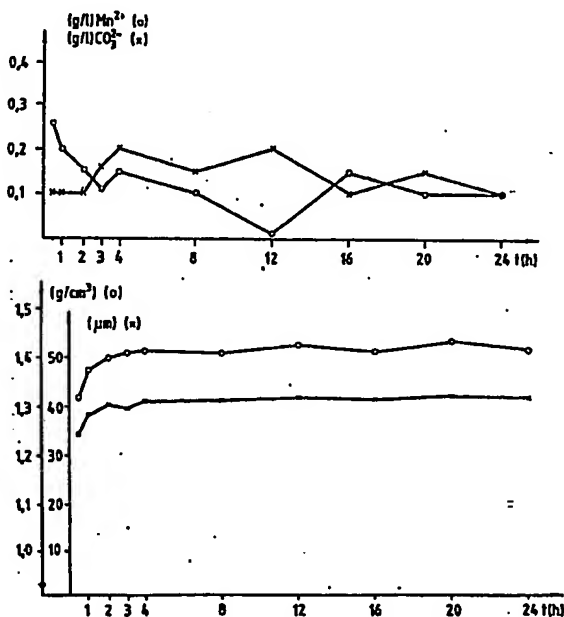
43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 09.10.85
Patentblatt 85/41

72 Erfinder: Hofmann, Bernhard, Dr., Schaesbergstrasse 3,
D-5030 Hürth (DE)
Erfinder: Lehr, Klaus, Dr., Am Grünen Weg 10,
D-5030 Hürth (DE)
Erfinder: Heymer, Gero, Dr., Fasanenau 12,
D-5042 Erftstadt (DE)

84 Benannte Vertragsstaaten: BE DE FR GB

54 Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Mangan-Karbonat.

57 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Mangan-Karbonat, das sich durch große Produktreinheit, gleichmäßige Körnung, hohe Schüttdichte und gute Oxidierbarkeit zu γ -Braunstein auszeichnet, und das mit hohen Raum-Zeit-Ausbeuten durch Ausfällung aus Mangan(II)-Salzlösungen mit Diammonium-Karbonat-Lösung erhalten wird, wobei zur Erreichung hoher Schüttdichten des Mangankarbonats während der Ausfällung hohe Temperaturen, hohe Rührerdrehzahlen sowie geringe Dosismengen der Ausgangslösungen pro Zeiteinheit eingehalten werden und umgekehrt, und wobei zur Erreichung einer guten Oxidierbarkeit des Mangankarbonats zu γ -Braunstein während der Ausfällung niedere Temperaturen, niedere Rührerdrehzahlen sowie hohe Dosismengen der Ausgangslösungen pro Zeiteinheit eingehalten werden sowie in beiden Ausgangslösungen steigende Konzentrationen an Ammoniumsalzen enthalten sind und umgekehrt, und wobei zur Erreichung einer gleichmäßigen Körnung unter konstanten Reaktionsbedingungen gearbeitet wird.



EP 0 157 156 A1

5 Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von
 Mangan-Karbonat

10 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Her-
 stellung von Mangan-Karbonat, das sich durch große Produkt-
 reinheit, gleichmäßige Körnung, hohe Schüttdichte und gute
 Oxidierbarkeit zu γ -Braunstein auszeichnet, und das mit ho-
 hen Raum-Zeit-Ausbeuten durch Ausfällung aus Mangan(II)-Salz-
15 lösungen mit Diammonium-Karbonat-Lösung erhalten wird.

 Der Bedarf an Braunstein, speziell von γ -Braunstein als
 Rohstoff zur Herstellung von Hochleistungsbatterien steigt
 ständig.

20 In der Technik werden zwei grundsätzlich verschiedene Wege
 zur Herstellung von γ -Braunstein beschriftet. Der durch die
 Elektrolyse von Mangan(II)-Salzlösungen produzierte γ -Braun-
 stein ist von hoher Reinheit und erfüllt die hohen Anforde-
25 rungen, die an den Rohstoff für die Herstellung von Hochlei-
 stungsbatterien gestellt werden müssen. Nachteilig bei die-
 sem Elektrolyse-Verfahren ist jedoch der Einsatz aufwendiger
 Investitionen und der hohe Bedarf an elektrischer Energie.

30 Die zweite Herstellungsmöglichkeit von γ -Braunstein, auch
 als Kunst- oder Chemiebraunstein beschrieben, basiert auf
 rein chemischen Wegen. Bei diesen Verfahren wird aus einer
 Mangan(II)-Salzlösung entweder Mangan-Karbonat ausgefällt
 und nach einer Filtration in einer nachgeschalteten Wärmebe-
35 handlungsreaktion zu γ -Braunstein überführt, oder der Kunst-
 oder Chemiebraunstein wird durch Oxidationsmittel direkt
 ausgefällt und durch eine Wärmebehandlung nach der Abtren-

nung der Mutterlauge in seinen Eigenschaften den speziellen Anforderungen für den Einsatz in Batterien angepaßt.

5 In der DE-PS 12 05 067 und in der US-PS 3 437 435 werden Verfahren zur Herstellung von Kunstbraunstein beschrieben, bei denen durch die Zugabe von Hypochlorit zu Mangan(II)-Salzlösungen Braunstein mit Schüttdichten von unter 1 g/ml erhalten wird. Dieser Braunstein hat sich für den Einsatz in Hochleistungsbatterien nicht bewährt.

10 Das Verfahren der DE 30 36 962 A1 basiert auf der Arbeitsweise der US-PS 3 011 867. Ziel der DE 30 36 962 A1 ist es, das Produkt in Anlehnung an die Arbeitsweise der US-PS 30 11 867 in seiner Schüttdichte zu verändern. Aus der
15 wäßrigen Lösung eines Mangan-Karbamat-Komplexes wird bei einer Fälltemperatur von 79°C und Verminderung der Raum-Zeit-Ausbeute auf 6 - 7 kg MnCO_3 pro Stunde und m^3 Reaktortvolumen ein Produkt mit einem Schüttgewicht von 1,98 g/ml, einem mittleren Korndurchmesser von 61 μm und einer großen
20 Kristallinität erhalten. Die schlechte Wirtschaftlichkeit dieser Arbeitsweise liegt in der geringen Lagerbeständigkeit der Mangan-Karbamatlösung, der schlechten Oxidierbarkeit des Mangan-Karbonats und der extrem schlechten Raum-Zeit-Ausbeute. Bei der Oxidation wird dieses Mangan-Karbonat
25 innerhalb von 6 Stunden erst zu 83,8 % in γ -Braunstein umgewandelt.

Als Einsatzstoff für Hochleistungsbatterien hat sich diese Art des γ -Braunsteins ebenfalls nicht bewährt.

30 Die DE-AS 12 42 584 gibt ein Verfahren zur Fällung von Mangan-Karbonat aus Mangan(II)-Salzlösung an, bei dem ein pH-Wert von 5,7 - 7,2 und eine Fälltemperatur von oberhalb 55°C eingehalten werden soll. Bei diesem Verfahren wird
35 ein Mangan-Karbonat hoher Reinheit und Kristallinität erhalten. Nachteilig bei diesen Produkten ist die schlechte Oxidierbarkeit zu γ -Braunstein. Unter den Fällbedingungen in schwach saurem Medium kommt es außerdem leicht zur Bildung löslicher Mangan-Hydrogenkarbonat-Komplexverbindungen,

durch welche die Mangan-Karbonat-Ausbeute verschlechtert wird. Die Mutterlauge enthält Natrium-Salze und kann aus diesem Grunde nicht zur Herstellung von Mangan(II)-Salzen rückgeführt werden; sie stellt somit ein unerwünschtes
5 Abfallprodukt dar.

Nach der Arbeitsweise der DE-PS 20 51 917 wird in einem Rührgefäß Mangan(II)-Sulfatlösung mit Natrium- oder Ammoniumlösung als Karbonat und/oder Hydrogenkarbonat unter
10 speziellen Bedingungen umgesetzt. Die so hergestellten Produkte zeichnen sich durch hohe Schüttdichten und gute Kristallinität aus. Die erzielbare Raum-Zeit-Ausbeute ist mit 6 kg Mangan-Karbonat pro Stunde und m^3 Reaktorvolumen sehr gering. Die Oxidierbarkeit des Mangan-Karbonats ist
15 so gering, daß im günstigsten Fall bei 350°C nach 6 Stunden das Produkt nur zu 82 % in γ -Braunstein umgewandelt ist. Erst durch anderweitige Maßnahmen kann der Mangandioxidgehalt bis auf 91,8 % gesteigert werden. Auch diese Produkte haben sich für die Herstellung von Hochleistungsbatterien nicht bewährt.
20

Der Erfindung liegt nunmehr die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Mangan-Karbonat, das sich durch große Produktreinheit, gleichmäßige Körnung, hohe Schüttdichte und gute Oxidierbarkeit in γ -Braunstein auszeichnet,
25 und das mit hohen Raum-Zeit-Ausbeuten durch Ausfällungen aus Mangan(II)-Salzlösungen mit Diammonium-Karbonat-Lösung erhalten wird, anzugeben. Diese Aufgabe wurde in überraschender Weise gelöst.

30 Im einzelnen betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von derartigem Mangan-Karbonat, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

- 35 a) die Ausfällung des Mangan-Karbonats kontinuierlich durchgeführt wird;
- b) ammoniumsalzhaltige Mangan(II)-Salzlösungen und/oder ammoniumsalzhaltige Diammoniumkarbonat-Lösungen ein-

gesetzt werden;

- 5 c) die ammoniumsalzhaltige Mangan(II)-Salzlösung 0,5 - 1,5 Mol/l Mangan(II)-Salz und 0,1 - 2,2 Mol/l Ammonium-Salz, insbesondere 0,1 - 1,1 Mol/l Ammoniumsulfat oder 0,2 - 2,2 Mol/l Ammoniumnitrat, enthält;
- 10 d) die ammoniumsalzhaltige, ammoniakalische Diammonium-Karbonat-Lösung 1,0 - 3,0 Mol/l Diammonium-Karbonat und 0,4 - 3,0 Mol/l Ammoniumsalz, insbesondere 0,4 - 1,5 Mol/l Ammoniumsulfat oder 0,8 - 3,0 Mol/l Ammoniumnitrat, enthält und einen pH-Wert von 7,8 - 8,2 aufweist;
- 15 e) während der Ausfällung ein molares Verhältnis von Mangan²⁺ zu Ammoniumkarbonat von 1 : 0,95 - 1,05, vorzugsweise von 1 : 1, eingehalten wird;
- 20 f) während der Ausfällung die Temperatur zwischen 20 und 80°C gehalten wird;
- g) während der Ausfällung intensiv gerührt wird;
- 25 h) die ammoniumsalzhaltige Mangan(II)-Salzlösung und die ammoniumsalzhaltige, ammoniakalische Diammonium-Karbonatlösung räumlich getrennt über weit auseinanderliegende Stellen in den Fällbehälter eindosiert werden;
- 30 i) 1,0 - 3,0 m³/h ammoniumsalzhaltige Mangan(II)-Salzlösung pro m³ nutzbarem Fällbehältervolumen eingespeist werden;
- 35 k) im Fällbehälter durch Zugabe von Ammoniak ein pH-Wert von 7,8 - 8,2 eingestellt wird.

- Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird demnach eine ammoniumsalzhaltige-Mangan(II)-Salzlösung eingesetzt, die zusätzlich Ammonium-Salze der Schwefelsäure und/oder Salpetersäure enthält. Diese ammoniumsalzhaltige Mangan(II)-Salzlösung wird besonders vorteilhaft erhalten, indem das ammoniumsalzhaltige Filtrat der MnCO_3 -Fällung im Überschuß zur Extraktion von Mn^{2+} aus Mn(II)-haltigem reduziertem Manganerz genutzt wird.
- 10 Erfindungsgemäß werden besonders gute Produkte erhalten, wenn die ammoniumsalzhaltige Mangan(II)-Salzlösung 0,4 - 0,6 Mol/l Mangan(II)-Salz und 0,4 - 0,6 Mol/l Diammonium-Sulfat oder 0,8 - 1,2 Mol/l Ammonium-Nitrat enthält.
- 15 Vorteilhaft enthält die ammoniumsalzhaltige, ammoniakalische Diammonium-Karbonat-Lösung 2,4 - 2,6 Mol/l Diammonium-Karbonat und 0,9 - 1,1 Mol/l Diammonium-Sulfat oder 1,8 - 2,2 Mol/l Ammonium-Nitrat und weist einen pH-Wert von 7,9 - 8,1, insbesondere von 8,0, auf.
- 20 Besonders gute Produkte werden erhalten, wenn die Temperatur im Fällbehälter zwischen 55 - 65°C, insbesondere bei 60°C, gehalten wird, wobei die Produktentnahme aus dem Fällbehälter kontinuierlich, beispielsweise durch Überlauf erfolgt, und wobei stündlich 1,5 - 2,5 m³ ammoniumsalzhaltige Mangan(II)-Salzlösung pro m³ nutzbarem Fällbehältervolumen eingespeist werden. Während der Ausfällung wird im Fällbehälter durch Zugabe von Ammoniak ein pH-Wert von 7,9 - 8,1, insbesondere von 8,0, eingehalten. Um die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zu steigern, kann die Mutterlauge, die nach der Mangan-Karbonat-Abtrennung anfällt, rückgeführt werden zur Extraktion von Mn^{2+} aus Mn(II)-Verbindungen, insbesondere reduziertem Manganerz.
- 25
- 30
- 35 Besonders empfehlenswert ist es, während der Ausfällung ein molares Verhältnis von Mangan zu Ammonkarbonat von 1 : 1 einzuhalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind schließlich die folgenden Maßnahmen:

- 5 a) Zur Erreichung hoher Schüttdichten des Mangankarbonats während der Ausfällung werden hohe Temperaturen, hohe Rührerdrehzahlen sowie geringe Dosiermengen der Ausgangslösungen pro Zeiteinheit eingehalten und umgekehrt;
- 10 b) zur Erreichung einer guten Oxidierbarkeit des Mangankarbonats zu γ -Braunstein während der Ausfällung werden niedere Temperaturen, niedere Rührerdrehzahlen sowie hohe Dosierungen der Ausgangslösungen pro Zeiteinheit eingehalten und umgekehrt;
- 15 c) zur Erreichung einer guten Oxidierbarkeit des Mangankarbonats zu γ -Braunstein sind in beiden Ausgangslösungen steigende Konzentrationen an Ammoniumsalzen enthalten und umgekehrt; sowie
- 20 d) zur Erreichung einer gleichmäßigen Körnung wird unter konstanten Reaktionsbedingungen gearbeitet.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Mangan-Karbonat erhalten, das der folgenden Spezifikation entspricht:

25

Sulfatgehalt: } 0,3 - 0,7 Gew.%

Nitratgehalt: }

Schüttdichte: 1,4 - 1,8 g/cm³

Oxidierbarkeit: 93 % nach 0,5 h (Δmt_1)

30

100 % nach 2,0 h (Δmt_2)

Mittlerer Korndurchmesser: 35 - 55 μm

Mangan-Karbonat wird mit einer Raum-Zeit-Ausbeute von 120 - 160 kg/h \cdot m³ nutzbarem Fällbehältervolumen mit 99 %iger
35 Ausbeute, bezogen auf die eindosierte ammoniumsalzhaltige Mangan(II)-Salzlösung, erhalten.

Das nutzbare Fällbehältervolumen entspricht der Wassermenge, die in dem gerührten, gerade nicht mehr überlaufenden Behälter vorhanden ist.

- 5 Aus dem erfindungsgemäß hergestellten Mangan-Karbonat kann durch oxidierende Röstung bei 370°C in einer Gasatmosphäre, bestehend aus einem bei 20°C mit Wasser gesättigten Sauerstoffstrom, innerhalb einer Röstdauer von 2 Stunden ein γ -Braunstein erhalten werden, der sich vorzüglich für die
- 10 Einarbeitung in Trockenbatterien eignet und der insbesondere für die Herstellung von Hochleistungsbatterien geeignet ist, wenn das Produkt noch in bekannter Weise mit Natrium-Chlorat nachbehandelt wird (DE-PS 11 40 183).
- 15 Die Schüttdichte wurde nach der Arbeitsweise von Scott ermittelt. Diese Arbeitsweise ist veröffentlicht in ASTM Book of Standards 1970 (7), Seiten 346 - 347.

- Die Oxidierbarkeit wurde mittels Thermogravimetrie ermittelt.
- 20 Hierzu wurden etwa 200 mg getrocknetes Mangan-Karbonat bei einer linearen Aufheizgeschwindigkeit von $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ auf 370°C aufgeheizt und anschließend der Gewichtsverlust bei 370°C in Abhängigkeit zur Temperzeit registriert.

- 25 Durch den Gasraum der Analysenproben wurde ein bei 20°C mit Wasser gesättigter Sauerstoffstrom geleitet. Der theoretische Gewichtsverlust bei der Umwandlung von Mangan-Karbonat in Mangandioxid beträgt 24,4 %. Eventuell über diesem Gewichtsverlust liegende Werte sind beispielsweise begründet durch die Abgabe von eingeschlossenem Wasser oder durch eine Nitrat-Zersetzung. Ermittelt wurde der Gewichtsverlust nach Beendigung der Aufheizphase nach 30
- 30 min (in der beigefügten Tabelle mit Δmt_1 bezeichnet) und nach weiteren 60 min (in der Tabelle mit Δmt_2 bezeichnet).

35

Der mittlere Korndurchmesser wurde mittels eines Laser-Microtrac-Gerätes der Firma Leeds & Northrup, bestimmt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es nunmehr möglich, gezielt die Produkteigenschaften des Mangan-Karbonats zu beeinflussen. Mit steigender Rührintensität und steigender Fälltemperatur wird ein Mangan-Karbonat mit höherer Schüttdichte und größerem mittlerem Korndurchmesser bei fallender Oxidierbarkeit produziert. Eine Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute bei der Mangan-Karbonat-Fällung führt zu Produkten mit vergrößerter Oxidierbarkeit und abnehmenden Schüttdichten sowie verkleinerten mittleren Korndurchmessern.

Aus der beigefügten Tabelle sind diese Zusammenhänge in Verbindung mit den Ausführungsbeispielen im einzelnen näher ersichtlich. Schließlich sollen diese nun folgenden Beispiele das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern:

Beispiel 1

Als Fällbehälter zur MnCO_3 -Fällung diente ein Rührkessel mit einem Durchmesser von 0,4 m und einer Höhe von 0,8 m, entsprechend einem nutzbarem Volumen von 80 l. Als Rührwerk diente ein Intensivrührer mit variierbarer Umdrehungsgeschwindigkeit, welcher eine intensive radiale Rührung unter Ausbildung einer Trombe erlaubt. Der obere Behälterrand war als Überlauf für die MnCO_3 -Maische ausgebildet. Mittels je einer Dosierpumpe wurden eine 0,6 molare MnSO_4 -Lösung in 0,4 molarer $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung sowie eine 2,5 molare $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung in 1,0 molarer $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung mit einem pH-Wert von 8,0 in konstantem molarem Verhältnis von $\text{Mn}^{2+} : \text{CO}_3^{2-} = 1 : 1$ und in konstantem Volumen pro Zeit eindosiert. Durch Einleiten von Ammoniak wurde der pH-Wert auf 8,0 geregelt. Es wurden in den Fällbehälter 149 l/h MnSO_4 -Lösung eindosiert, so daß sich eine Raum-Zeit-Ausbeute an Produkt von 123 kg MnCO_3 pro h und m^3 nutzbarem Fällbehältervolumen ergab. Die MnSO_4 -Lösung wurde in die intensiv gerührte Vorlage, die zunächst aus

Wasser, später aus Mutterlauge und ausgefälltem MnCO_3 bestand, bei einer Rührerdrehzahl von 600 U/min eindosiert.

- 5 Beide Lösungen wurden mit einer Temperatur von 60°C dosiert. Die kontinuierlich überlaufende MnCO_3 -Maische wurde auf einem Bandfilter von der Mutterlauge getrennt und der Filterkuchen wurde mit 0,5 l Wasser/kg MnCO_3 gewaschen und bei 105°C im Stromtrockner getrocknet.

10

Die Vollständigkeit der MnCO_3 -Fällung bzw. die Ausbeute, bezogen auf eingesetztes MnSO_4 -Salz, wurden durch analytische Bestimmung des CO_3^{2-} - und Mn^{2+} -Gehaltes der Mutterlauge am Überlauf in regelmäßigen Zeitabständen kontrolliert.

15

MnCO_3 wurde in 99 %iger Ausbeute, bezogen auf das eindosierte Mangan(II)-Salz erhalten. Der überlaufenden

MnCO_3 -Maische wurden in regelmäßigen Zeitabständen Proben entnommen. Hiervon wurden die Schüttdichte, der mittlere Korndurchmesser, der SO_4 -Gehalt sowie die Oxidierbarkeit ermittelt.

20

Nach ca. 1 Stunde Versuchsdauer wurde kontinuierlich ein gleichmäßiges Produkt erhalten, welches über die weitere Versuchsdauer konstante Eigenschaften aufwies. Der gemessene mittlere Korndurchmesser betrug $41,0 \mu\text{m}$, die Schüttdichte war $1,41 \text{ g/cm}^3$ und das Produkt hatte

25

einen SO_4 -Gehalt von 0,7 Gew%. Die Oxidierbarkeit des Produktes ist in der Tabelle angegeben.

Beispiel 2

30

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, nur wurden eine 0,5 molare MnSO_4 -Lösung in 0,5 molarer $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung verwendet. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle notiert.

Beispiel 3

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet mit den Änderungen, daß eine 0,5 molare $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung in 1,0 molarer $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ -Lösung sowie eine 2,2 molare $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung in 2,0 molarer $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ -Lösung bei einem pH-Wert von 8,0 und einer Temperatur von 80°C umgesetzt wurden. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle zusammengefaßt.

10

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren mit den Änderungen, daß die Ausfällung des Mangan-Karbonats bei einer Temperatur von 20°C erfolgte und die 0,6 molare MnSO_4 -Lösung in 0,4 molarer $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung in einer Menge von 75 l/h eindosiert wurde, so daß sich eine Raum-Zeit-Ausbeute an Mangan-Karbonat von $62 \text{ kg/h} \cdot \text{m}^3$ nutzbarem Fällbehältervolumen ergab. Die Versuchsergebnisse wurden in die Tabelle aufgenommen.

20

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren mit der Änderung, daß in dem Fällbehälter die Rührerdrehzahl auf 300 U/min eingestellt wurde. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle aufgelistet.

25

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)

In den Fällbehälter wurden eine 1,1 molare MnSO_4 -Lösung sowie eine 1 molare $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung im konstanten molaren Verhältnis von $\text{Mn}^{2+} : \text{CO}_3^{2-} = 1 : 1$ und in einer Menge von 22,4 l/h MnSO_4 -Lösung, entsprechend einer Raum-Zeit-Ausbeute an Mangan-Karbonat von $34 \text{ kg/h} \cdot \text{m}^3$ nutzbarem Fällbehältervolumen, eindosiert. Die Lösungen wurden

30

35

mit 20°C dem Fällbehälter, der ebenfalls auf 20°C sowie auf einem pH-Wert von 6,5 gehalten wurde, zugeführt.

5 Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde wie in Beispiel 6 verfahren mit den Änderungen, daß die Ausfällung bei einer Temperatur von 60°C und einer Rührerdrehzahl von 300 U/min bei einem pH-Wert von 7,2 in einer Dosierung von 40,8 l/h MnSO_4 -Lösung, entsprechend einer Raum-Zeit-Ausbeute an Mangan-Karbonat von 62 kg/h·m³ nutzbarem Fällbehältervolumen, erfolgte. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle aufgenommen.

15

Beispiel 8 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde wie in Beispiel 7 gearbeitet mit den Änderungen, daß die Temperatur im Fällungsbehälter auf 20°C und die Rührerdrehzahl auf 600 U/min eingestellt wurden und die Mangan-Karbonat-Fällung bei einem pH-Wert von 8,0 vorgenommen wurde. Die Versuchsergebnisse enthält die Tabelle.

Schließlich sind die Figuren 1 und 2 beigelegt. In der Figur 1 sind die analytisch ermittelten Mn^{2+} - und CO_3^{2-} -Werte in Abhängigkeit von der Versuchsdauer und in der Figur 2 sind die ermittelten Schüttdichten und mittleren Korndurchmesser in Abhängigkeit von der Versuchsdauer dargestellt.

30 Abschließend sei vermerkt, daß unter dem in Ansprüchen, Beschreibung, Beispielen und in der Tabelle gebrauchten Begriff Lösung im Sinne der vorliegenden Erfindung jeweils wässrige Lösungen zu verstehen sind.

Bei- spiel	pH	T °C	Rührung U/min	Reaktionslösung	RZA kg/m ³ ·h	MKD μm	SD g/cm ³	SO ₄ %	Aus- beute %	△ m t ₁		△ m t ₂	
										%		%	
1	8,0	60	600	2,5 m (NH ₄) ₂ CO ₃ 1 m (NH ₄) ₂ SO ₄	123	41,0	1,41	0,7	99	21,7		24,6	
2	8,0	60	600	2,5 m (NH ₄) ₂ CO ₃ 1 m (NH ₄) ₂ SO ₄	123	40,5	1,40	0,7	99	22,3		24,5	
3	8,0	80	600	2,2 m (NH ₄) ₂ CO ₃ 2,0 m (NH ₄)NO ₃	123	51,8	1,81	0,6*	99	11,9		22,1	
4	8,0	20	600	2,5 m (NH ₄) ₂ CO ₃ 1 m (NH ₄) ₂ SO ₄	62	38,7	1,34	0,4	99	23,8		25,0	
5	8,0	60	300	2,5 m (NH ₄) ₂ CO ₃ 1 m (NH ₄) ₂ SO ₄	123	26,1	1,11	1,3	99	23,6		24,6	
6	6,5	20	600	1 m (NH ₄) ₂ CO ₃	34	40,8	1,63	1,2	93	4,2		11,1	
7	7,2	60	300	1 m (NH ₄) ₂ CO ₃	62	28,2	1,08	1,4	98	13,0		21,8	
8	8,0	20	600	1 m (NH ₄) ₂ CO ₂	34	38,3	1,36	0,4	99	3,3		6,7	

*) NO₃△ m t₁ = Oxidierbarkeit bei 370°C
30 min nach Beendigung der Aufheizphase

RZA = Raum-Zeit-Ausbeute

MKD = Mittlerer Korndurchmesser

SD = Schüttdichte nach Scott

△ m t₂ = Oxidierbarkeit bei 370°C
90 min nach Beendigung der Aufheizphase

Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von
Mangan-Karbonat

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Mangan-Karbonat, das sich durch große Produktreinheit, gleichmäßige Körnung, hohe Schüttdichte und gute Oxidierbarkeit zu γ -Braunstein auszeichnet, und das mit hohen Raum-Zeit-Ausbeuten durch Ausfällung aus Mangan(II)-Salzlösungen mit Diammonium-Karbonat-Lösung erhalten wird, dadurch gekennzeichnet, daß
 - a) die Ausfällung des Mangan-Karbonats kontinuierlich durchgeführt wird;
 - b) ammoniumsalzhaltige Mangan(II)-Salzlösungen und ammoniumsalzhaltige Diammonium-Karbonat-Lösungen eingesetzt werden;
 - c) die ammoniumsalzhaltige Mangan(II)-Salzlösung 0,3 - 1,5 Mol/l Mangan(II)-Salz und 0,1 - 2,2 Mol/l Ammonium-Salz, insbesondere 0,1 - 1,1 Mol/l Ammonium-Sulfat oder 0,2 - 2,2 Mol/l Ammonium-Nitrat, enthält;
 - d) die ammoniumsalzhaltige, ammoniakalische Diammonium-Karbonat-Lösung 1,0 - 3,0 Mol/l Diammonium-Karbonat und 0,4 - 3,0 Mol/l Ammonium-Salz, insbesondere 0,4 - 1,5 Mol/l Ammonium-Sulfat oder 0,8 - 3,0 Mol/l Ammonium-Nitrat, enthält und einen pH-Wert von 7,3 - 8,2 aufweist;

- e) während der Ausfällung ein molares Verhältnis von Mangan²⁺ zu Karbonat von 1 : 0,95 - 1,05 eingehalten wird;
 - f) während der Ausfällung die Temperatur zwischen 20 und 80°C gehalten wird;
 - g) während der Ausfällung intensiv gerührt wird;
 - h) die ammoniumsalzhaltige Mangan(II)-Salzlösung und die ammoniumsalzhaltige, ammoniakalische Diammonium-Karbonat-Lösung räumlich getrennt über weit auseinanderliegende Stellen in den Fällbehälter eindosiert werden;
 - i) 1,0 - 3,0 m³/h ammoniumsalzhaltige Mangan(II)-Salzlösung pro m³ nutzbarem Fällbehältervolumen eingespeist werden;
 - k) im Fällbehälter durch Zugabe von Ammoniak ein pH-Wert von 7,8 - 8,2 eingestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die ammoniumsalzhaltige Mangan(II)-Salzlösung Ammonium-Salze der Schwefelsäure und/oder Salpetersäure enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die ammoniumsalzhaltige Mangan(II)-Salzlösung 0,4 - 0,6 Mol/l Mangan(II)-Salz und 0,4 - 0,6 Mol/l Diammonium-Sulfat oder 0,8 - 1,2 Mol/l Ammonium-Nitrat enthält.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die ammoniumsalzhaltige, ammoniakalische Diammonium-Karbonat-Lösung 2,4 - 2,6 Mol/l Diammonium-Karbonat und 0,9 - 1,1 Mol/l Diammonium-Sulfat oder 1,8 - 2,2 Mol/l Ammonium-Nitrat enthält und die Diammonium-Karbonat-Lösung einen pH-Wert von 7,9 - 8,1, insbesondere 8,0, aufweist.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß während der Ausfällung im Fällbehälter durch Zugabe von Ammoniak ein pH-Wert von 7,9 - 8,1, insbesondere von 8,0, eingehalten wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur im Fällbehälter zwischen 55 - 65°C, insbesondere bei 60°C, gehalten wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Produktentnahme aus dem Fällbehälter kontinuierlich, beispielsweise durch Überlauf erfolgt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß stündlich 1,5 - 2,5 m³ ammoniumsalzhaltige Mangan(II)-Salzlösung pro m³ nutzbarem Fällbehältervolumen eingespeist werden.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erreichung hoher Schüttdichten des Mangankarbonats während der Ausfällung hohe Temperaturen, hohe Rührerdrehzahlen sowie geringe Dosiermengen der Ausgangslösungen pro Zeiteinheit eingehalten werden und umgekehrt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erreichung einer guten Oxidierbarkeit des Mangankarbonats zu γ -Braunstein während der Ausfällung niedere Temperaturen, niedere Rührerdrehzahlen sowie hohe Dosiermengen der Ausgangslösungen pro Zeiteinheit eingehalten werden und umgekehrt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erreichung einer guten Oxidierbarkeit des Mangan-

karbonats zu γ -Braunstein in beiden Ausgangslösungen steigende Konzentrationen an Ammoniumsalzen enthalten sind und umgekehrt.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erreichung einer gleichmäßigen Körnung unter konstanten Reaktionsbedingungen gearbeitet wird.

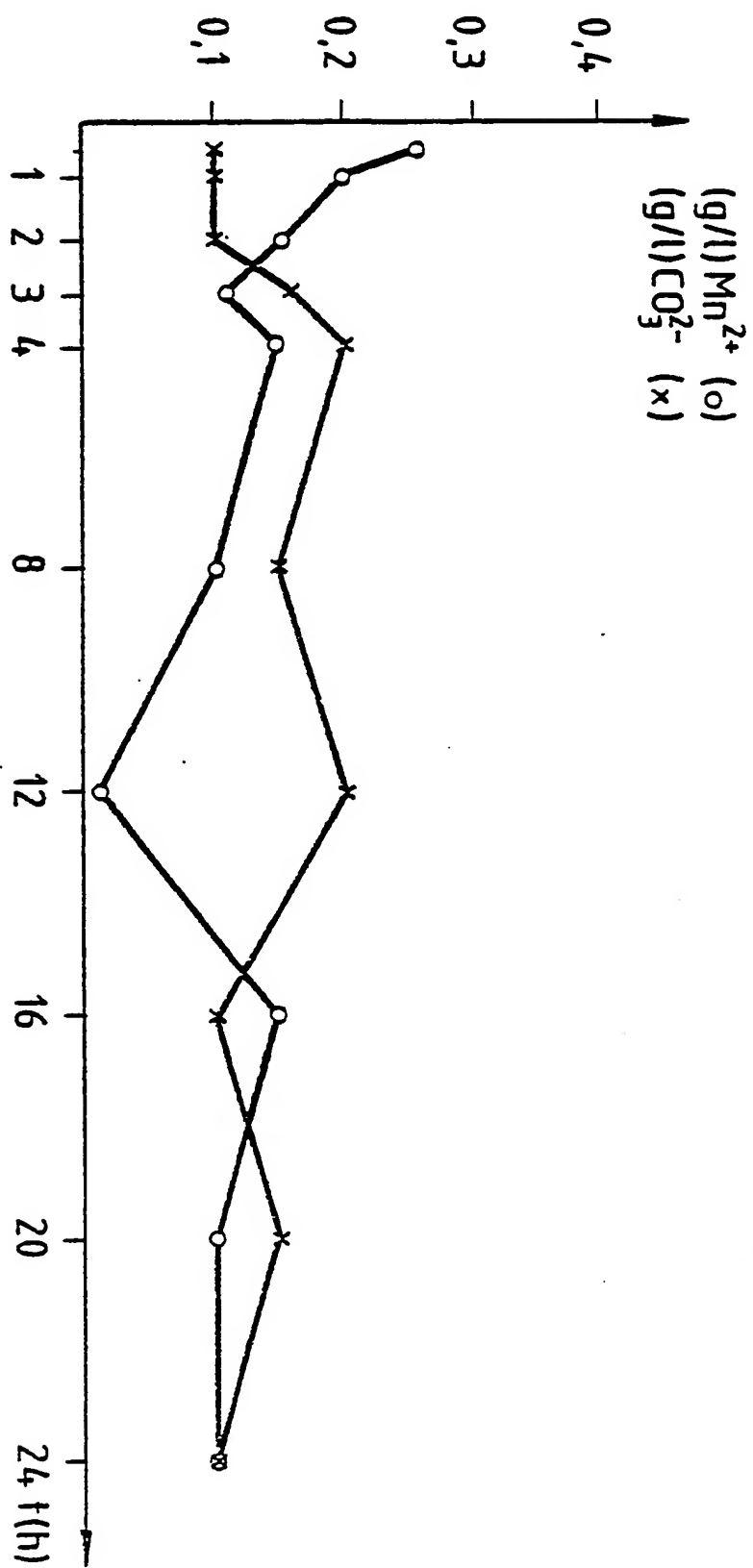


Fig. 1

157156

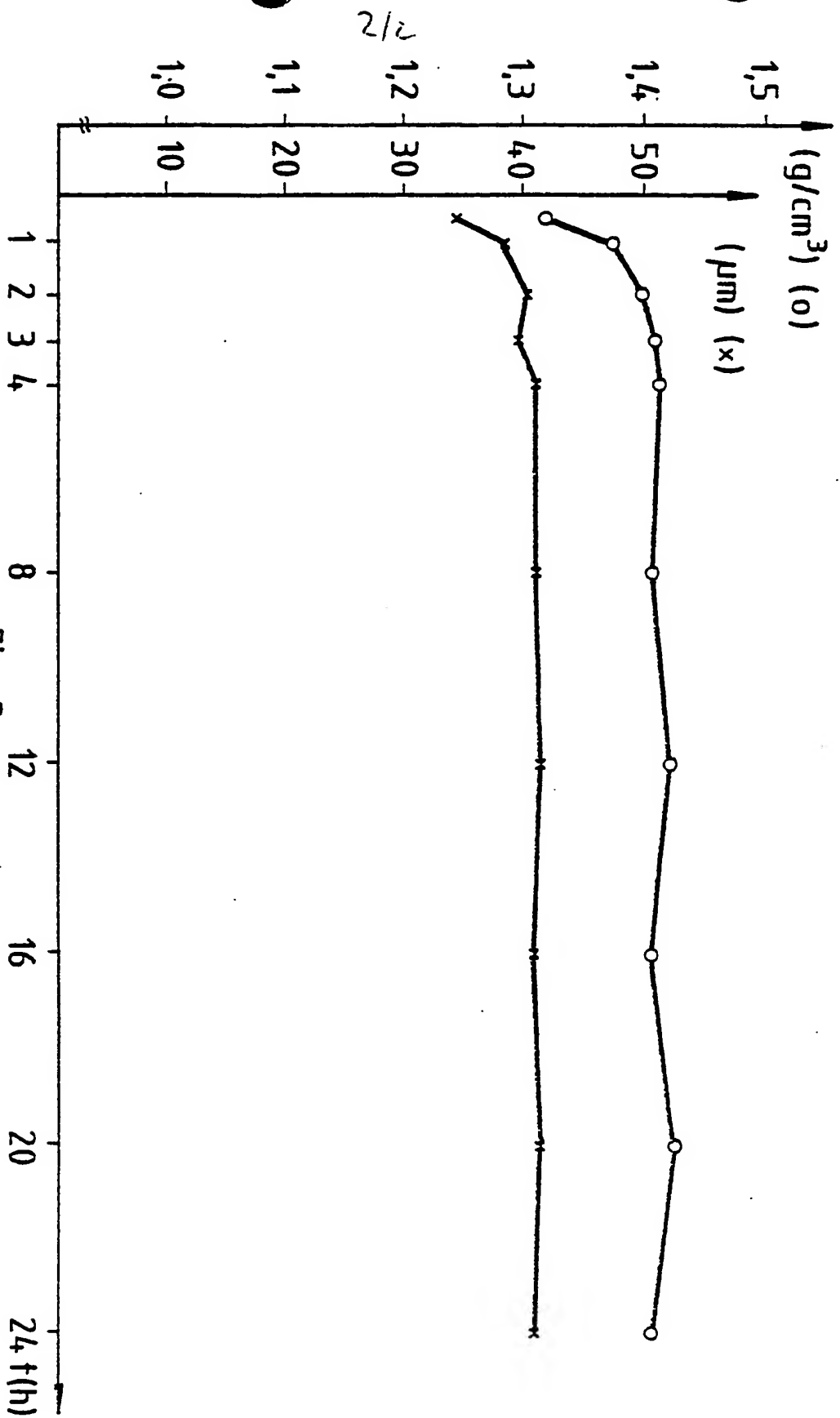


Fig. 2

0157156



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 85 10 2010

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY, Band 31, Oktober 1939, Seiten 1272-1274, American Chemical Society, US; K.A. KOBE u.a.: "Precipitation of manganous carbonate" * Seiten 1273-1274 *	1,2	C 01 G 45/00
A	FR-A-1 015 769 (LIGNES TELEGRAPHIQUES ET TELEPHONIQUES) * Beispiel *	1	
A	US-A-1 889 021 (KENNETH A. KOBE) * Seite 2, Beispiel 1 *	1	
A	US-A-2 608 463 (REGINALD S. DEAN) * Spalte 16, Ansprüche 1,4,5 und Spalten 17,18, Ansprüche 14,17 *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) C 01 G 45/00 C 22 B 47/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 12-06-1985	Prüfer LIBBERECHT-VERBEECK
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPA Form 1503 03 82

BEST AVAILABLE COPY